

(54) RECORDING MATERIAL

(11) 2-25371 (A) (43) 26.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-175395 (22) 14.7.1988
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) NAOTO YANAGIHARA(2)
 (51) Int. Cl⁵. B41M5/145, B41M5/30

PURPOSE: To increase color development and fresh preservation capabilities as well as the stability of a color-developing image and thereby allowing a color developing section to absorb light from a near infrared region by adding a fluorene derivative with molecules containing an oxazine ring substituted with a substitution aryl group and an electron-acceptive compound.

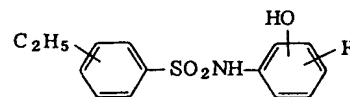
CONSTITUTION: A fluorene derivative with molecules containing an oxazine ring substituted with a substitution aryl group and an electron-acceptive compound are added. The fluorene derivative is used in the form of a mixture with other various compounds such as electron-donative achromatic dyes, namely, a triphenylmethanephthalide compound, a fluorane compound and a fluorene compound. In addition, preferably other two kinds of dye presenting black color should be used. Further, a phenol derivative, a salicylic acid derivative, a metal salt of aromatic carboxylic acid or a metal complex may be employed as an electron-acceptive compound. Of these, electron-acceptive compounds of the salicylic acid derivative and a metal salt are favorably acceptable. Especially a zinc salt is best suited to the mixture. The ideal amount of the electron-receptive compound is equivalent to 50-5000% by weight of the total amount of the electron-donative achromatic dye.

(54) RECORDING MATERIAL

(11) 2-25372 (A) (43) 26.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-175397 (22) 14.7.1988
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) KAZUNORI NIGORIKAWA(2)
 (51) Int. Cl⁵. B41M5/155, B41M5/30

PURPOSE: To increase the reliability, especially the fresh preservation and humidity-and heat-resistant preservation capabilities of a color-developing image by using specific N-(ethylbenzenesulfonyl) aminophenol derivative as an electron-acceptive compound.

CONSTITUTION: In a recording material which uses color development due to the contact between electron-donative achromatic dye and an electron-acceptive compound, a compound as shown by formula (1) is used as an electron-acceptive compound. In the formula, R is a hydrogen atom, a halogen atom and an alkyl group. The preferable alkyl group as expressed as R by the formula is one with 1 to 5 carbon atoms. The ideal substitution position of the ethyl group is the p-position or o-position of the sulfonyl group. In addition, the maximum allowable percentage of the component at their respective% other substitution positions as an additive is 25% by weight. The preferable melting point is 90°C or higher. The electron-donative achromatic dyes are various compounds such as a leuco compound, a triphenylmethanephthalide compound and spiropyran compound.



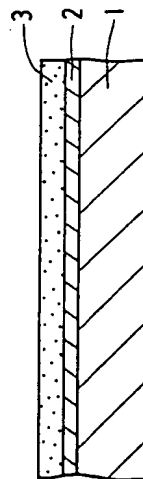
(1)

(54) ELECTROHEAT-SENSITIVE TRANSFER MEDIUM

(11) 2-25373 (A) (43) 26.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-175531 (22) 14.7.1988
 (71) HITACHI MAXELL LTD (72) HISANOBU MIYAMA(2)
 (51) Int. Cl⁵. B41M5/20, B41M5/26

PURPOSE: To minimize the deterioration of breaking ductility, if an electroconductivity-giving agent is added and make a resistance layer pliable by forming the resin matrix of the resistance layer with a mixture of aromatic polycarbonate and polyurethane containing aromatic ester.

CONSTITUTION: In an electroheat-sensitive transfer medium with a resistance layer 1, a heat-conductive layer 2 and an ink layer 3, the resistance layer 5 is composed of an electroconductivity-giving agent and a resin matrix. The resin matrix consists of a mixture of aromatic polycarbonate and polyurethane containing aromatic ester. The polyurethane containing aromatic polycarbonate has superior elasticity and a high glass transition point, and if added to the aromatic polycarbonate, becomes compatible with the aromatic polycarbonate. Therefore, the mixture has a reduced hardness without deteriorating the advantages of aromatic polycarbonate such as superior heat resistance and high breaking strength. The ideal amount of added polyurethane containing aromatic ester is 5-60% by weight. If the amount is less than 5% by weight, the breaking ductility deteriorates, while if more than 60% by weight, the heat resistance becomes low.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-25372

⑬ Int.Cl.⁵

B 41 M 5/155
5/30

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月26日

7915-2H B 41 M 5/12 1 0 8
6956-2H 5/18 1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 記録材料

⑯ 特 願 昭63-175397

⑰ 出 願 昭63(1988)7月14日

⑱ 発 明 者 濁 川 和 則 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内

⑲ 発 明 者 石 毛 貞 夫 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内

⑳ 発 明 者 林 孝 行 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内

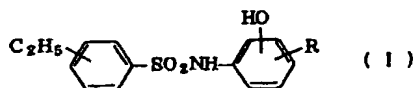
㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称 記録材料

2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料と電子受容性化合物の接触による発色を利用した記録材料において、該電子受容性化合物として(1)式で示されるN-(エチルベンゼンスルホニル)アミノフェノール誘導体を用いた事を特徴とする記録材料。



(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は記録材料に関し、発色画像の信頼性とくに生保存性、耐湿熱保存性を向上させた記録材料に関する。

(従来技術)

電子供与性の無色染料と電子受容性化合物を使

用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱紙等として既によく知られている。たとえば英国特許2,140,449号、米国特許4,480,052号、同4,436,920号、特公昭60-23,922号、特開昭57-179,836号、同60-123,556号、同60-123,557号などに詳しい。

最近とくに、記録材料の使用形態の多様化に伴い、発色画像の信頼性の向上が要求されている。

この中で電子受容性化合物としては、従来、有機酸、フェノール性物質が用いられ、例えば発色画像の耐油性、耐可塑剤性を向上させる化合物としてN-置換ベンゼンスルホニルアミノフェノール類などが提唱されている。

しかしながら、N-置換ベンゼンスルホニルアミノフェノール類は、一般に発色画像の濃度が、高温、高湿時に低下するといった欠点を有する。

ところが、本発明者らは、上記の点に鑑み、鋭意研究の結果、置換ベンゼンスルホニル基の置換基としてエチル基を用いると高温、高湿時にお

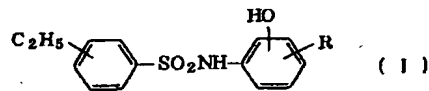
る濃度の保存性が特異的に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

(発明の目的)

本発明の目的は、発色画像の信頼性とくに生保存性、耐湿熱保存性が良好で、しかもその他の具備すべき条件を満足した記録材料を提供することである。

(発明の構成)

本発明の目的は、電子受容性化合物として(1)式で示される化合物を用いた記録材料を開発することによって達成された。

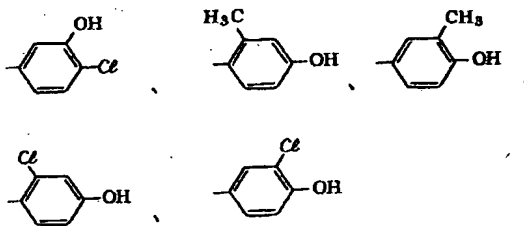


(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を示す。)

上式中Rで表わされるアルキル基としては炭素数1から5のものが好ましい。

上式中、エチル基の置換位置は、スルホニル基

- 3 -



次に上述の電子受容性化合物と接触して着色物を与える電子供与性無色染料について述べる。

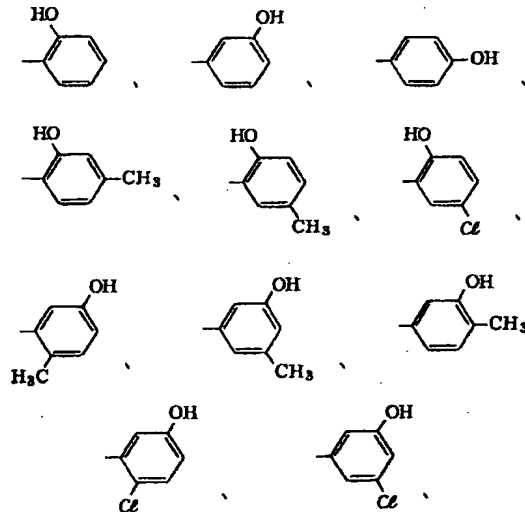
電子供与性無色染料としては、既によく知られているロイコ化合物、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物など各種の化合物があげられる。

これら各種の既存の無色染料について例えばフタリド類の具体例は米国再発行特許23,024

- 5 -

のp-位もしくはo-位が好ましく、それぞれ他方の置換位置による成分を25重量%以内の範囲で含有していてもよく、融点は90°C以上が好ましい。

一般式(1)においてで示される化合物の好ましい例を以下に記す。



- 4 -

号、米国特許3,491,111号、同3,491,112号、同3,491,116号、同3,509,174号、フルオラン類の具体例は米国特許3,624,107号、同3,627,787号、同3,641,011号、同3,462,828号、同3,681,390号、同3,920,510号、同3,959,571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許3,971,808号、等に記載されている。

無色染料の一部を例示すれば、トリアリールメタン系化合物として、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3'-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3-ジメチルインドール-3-イル)(アザ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、等が、ジフェニルメタン系化合物として、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-

- 6 -

ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミンB(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ジベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-0-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-m-トリルアミノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、3, 6-ジブトキシフルオラン、2-オクチルウレイド-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジヘキサデシルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-m-トリフロロメチルアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ブチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-β-フェノキシエトキシエチルアミノ-3-クロロ-

-7-

2-アニリノ-3-メチル-4', 5'-ジクロルフルオラン、2-0-トリイジノ-3-メチル-6-N-オクチル-N-イソプロピルアミノ-4', 5'-ジメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-2-ピリジルプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン等がフルオレン系化合物としては3', 6'-ビスジエチルアミノ-5-ジエチルアミノスピロ(イソベンゾフラン-1, 9'-フルオレン)-3-オン、3', 6'-ビスジメチルアミノ-5-ジブチルアミノスピロ(イソベンゾフラン-1, 9'-フルオレン)-3-オン、3', 6'-ビスジブチルアミノ-5-ジエチルアミノスピロ(イソベンゾフラン-1, 9'-フルオレン)-3'-オン、3', 6'-ビス-N-エチル-N-イソアミルアミノスピロ(イソベンゾフラン-1, 9'-ジフェノキシエチルアミノ-5-

-9-

6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノ-8-メチルフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノ-8-メチルフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-β-ピリジルエチル-N-エチルアミノフルオラン、2-フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-5-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、2-アニリノ-3-フェノキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エトキシ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-0-クロロアニリノ-6-p-ブチルアニリノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、

-8-

フルオレン)-3-オン等が、チアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等が、スピロ系化合物としては、3-メチル-スピロジナフトピラン、3-エチル-スピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スピロジナフトチアピラン、3-ベンジル-スピロジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロジベンゾピラン等があり、二種以上併用することが望ましい。

無色染料と接触して着色を与える電子受容性化合物としては、前述の化合物の他に、通常の公知の化合物たとえばフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、4-ターシャリーブチルフェノール、4-フェニルフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、1,

-10-

ノビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, ノビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-セカンダリーイソオクチリデンジフェノール、4-tertiary-オクチルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-クロロフェニルフェノール、4, 4'-イソペンチリデンジフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 4-ビス-4'-ヒドロキシクミルベンゼン、1, 3-ビス-4'-ヒドロキシクミルベンゼン、4, 4'-チオビス(6-tertiary-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシ3, 3'-ジブチルジフェニルスルホン、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ポリビニルベンジルオキシカルボニルフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒ

- 11 -

エノキシエチルオルセリネート、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- β -3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェノキシエチルエステル、1-tert-ブチル-4-p-ヒドロキシフェニルスルホンオキシベンゼン、4-N-ベンジルスルファモイルフェノール、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジルエステル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- β -フェノキシエチルエステル、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸ベンジルエステル、ビス-4-ヒドロキシフェニル酢酸アリル、ジトリルチオウレア、4, 4'-ジアセチルジフェニルチオウレア、3-フェニルサリチル酸、5-p- α -メチルベンジル- α -メチルベンジルサリチル酸、5-p-メトキシフェノキシエチルオキシサリチル酸、3-フェノキシエトキシサリチル酸、5-p-ベンジル- α -メチルベンジルサリチル酸、3-キシリル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-(α -メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒド

- 13 -

ロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルスルホン、1, 5-ビス-p-ヒドロキシベンゾイルオキシペンタン、1, 6-ビス-p-ヒドロキシフェノキシヘキサン、4-ヒドロキシ安息香酸トリル、4-ヒドロキシ安息香酸- α -フェニルベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニルプロピル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸フェネチル、4-ヒドロキシ安息香酸-p-クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-p-メトキシベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸-m-フロロベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸- β -フェネチルエステル、4-ヒドロキシ-2', 4'-ジメチルジフェニルスルホン、 β -フェネチルオリセリネート、エチルオルセリネート、シンナミルオルセリネート、オルセリン酸- α -クロロフェノキシエチルエステル、 α -エチルフェノキシエチルオルセリネート、フェニルフェノキシエチルセルセリネート、m-フェニル

- 12 -

酸などの芳香族カルボン酸、3, 5-ジ-シクロペンタジエニルサリチル酸などの酸又は亜鉛塩、p-ヒドロキシ安息香酸- β -p'-メトキシフェノキシブチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸- δ -フェノキシブチルエステル、2, 4, 6-トリ-ヒドロキシ安息香酸- β -p-エトキシフェノキシエチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸- β -フェノキシエトキシエチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸- β -p-ブトキシフェノキシイソプロピルエステル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- β -p-メトキシフェノキシエトキシエチルエステル、オルセリン酸フェノキシブチルエーテル、 β -レゾルシン酸-p-メトキシフェノキシエチルエーテル、オルセリン酸- β -p-メトキシフェノキシエトキシエチルエーテル、オルセリン酸- β - α -メトキシフェノキシエチルエーテル、オルセリン酸トリルオキシエチルエステル、オルセリン酸- β -p-メトキシフェノキシプロピルエステル、 β -レゾルシン酸フェノキシエチルエーテル、 β -レゾルシン酸- δ -p-メトキシフェ

- 14 -

ノキシブチルエステル、γ-カルボキシ-α-β-エノキシエトキシナフトール、パラフェニルフェノール-ホルマリン樹脂、パラブチルフェノールアセチレン樹脂などのフェノール類の如き有機顔色剤さらにはこれら有機顔色剤と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの多価金属塩、特に亜鉛塩、無機酸、酸性白土、活性白土、アタパルガイド、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸スズ、ロダン亜鉛、ロダン亜鉛/ベンジルアンチピリン錯体、塩化亜鉛、ステアリン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ニッケルパーオキサイド、硝安などの無機顔色剤、シウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、ベンゾイルプロピオン酸などのカルボン酸、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、などの一種以上を本発明の電子受容性化合物と併用してもよい。

これらの無機染料及び電子受容性化合物を記録

- 15 -

一般には、電子供与性無色染料を単独又は混合して、溶媒（アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィンなどの合成油；木綿油、ヒマシ油などの植物油；動物油；鉱物油或いはこれらの混合油など）に溶解し、これをマイクロカプセル中に含有させた後、紙、上質紙、プラスチックシート、樹脂コーテッド紙などの透明又は不透明の平滑な支持体に塗布することにより発色剤シートをうる。

また電子受容性化合物を単独又は混合してあるいは他の電子受容性化合物と共に、ステレンブタジエンラテックス、ポリビニルアルコールの如きバインダー中に分散させ、後述する顔料とともに紙、プラスチックシート、樹脂コーテッド紙などの支持体に塗布することにより顔色剤シートを得る。

電子供与性無色染料および電子受容性化合物の使用量は所望の塗布厚、感圧複写紙の形態、カプセルの製法、その他の条件によるのでその条件に

- 17 -

材料に適用する場合には微分散 ないし微小滴にして用いられる。

感圧紙に用いる場合には、米国特許第 2, 505, 470 号、同 2, 505, 471 号、同 2, 505, 489 号、同 2, 548, 366 号、同 2, 712, 507 号、同 2, 730, 456 号、同第 2, 730, 457 号、同 3, 103, 404 号、同第 3, 418, 250 号、同 4, 010, 038 などの先行特許などに記載されているように種々の形態をとりうる。最も一般的には電子供与性無色染料および電子受容性化合物を別々に含有する少なくとも一対のシートから成るものである。

カプセルの製造方法については、米国特許 2, 800, 457 号、同 2, 800, 458 号に記載された親水性コロイドゾルのコアセルベーションを利用した方法、英国特許 867, 797 号、同 950, 443 号、同 989, 264 号、同 1, 091, 076 号などに記載された界面重合法あるいは米国特許 3, 103, 404 に記載された手法、などがある。

- 16 -

応じて適宜選べばよい。当業者がこの使用量を決定することは容易である。

感熱紙に用いる場合には、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で 10 μ 以下、好ましくは 3 μ 以下の粒径にまで粉碎分散して用いる。分散媒としては、一般に 0.25 ないし 1.0 程度の濃度の水溶性高分子水溶液が用いられ、分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイドミル等を用いて行われる。

使用される電子供与性無色染料と電子受容性化合物の比は、重量比で 1:10 から 1:0.1 の間が好ましく、さらには 1:5 から 2:3 の間が特に好ましい。その際更に芳香族エーテル化合物たとえば特開昭 58-57989、同 58-87094 に開示されている芳香族のアルキル又は置換アルキルエーテル及び又は長鎖アルキル基を有するアミドを併用してもよい。その様なエーテル化合物の例としてはフェニルビフェニル、ベンジルオキシナフタレン、ベンジルビフェニル、ジ-4-トリルオキシエタン、β-フェノキシエ

- 18 -

キシアニソール、ノーフエノキシ-2-p-エチル
 フエノキシエタン、ビス-β-(p-メトキシ
 フェノキシ)エトキシメタン、ノ-2'-メトキシ
 フエノキシ-2-4'-エチルオキシフェノキ
 シエタン、ノ、2-ジフェノキシエタン、ノ、4-
 ジフェノキシブタン、ビス-β-(p-エトキシ
 フェノキシ)エチルエーテル、ノーフエノキシ
 -2-p-クロロフェノキシエタン、ノ-2'-
 メチルフェノキシ-2-4'-エチルオキシフェ
 ノキシエタン、ノ-4'-メチルフェノキシ-2
 -4'-フルオロフェノキシエタン、ノーフエノ
 キシ-2-p-ナトキシフェニルチオエーテル、
 ノ、3-ビス-p-メトキシフェニルチオエーテ
 ル、ノートリルオキシ-2-p-メトキシフェニ
 ルチオエーテルなどのエーテルあるいはステアリ
 ン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、ステ
 アリン酸アニシド、ペヘン酸アミド、ステアリン
 酸アニリド、ステアリンウレヤなどの化合物を併
 用することが好ましい。これらは無色染料と同時
 又は電子受容性化合物と同時に分散して用いら

- 17 -

カ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、
 炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロ
 バルーン、尿素-ホルマリンファイラー、ポリエチ
 レンパーティクル、セルロースファイラー等粒径0.
 1ないし1.5μのものから選ばれる。

ワックス類としては、ベンジルビフェニル、パ
 ラフィンワックス、カルボキシン変性ワックス、ク
 リスタリンワックス、ポリエチレンワックスの他、
 ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ステアリン酸
 オクタールなどの高級脂肪酸エステル等があげられ
 る。

金属石ケンとしては、高級脂肪酸多価金属塩、
 即ち、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニ
 ウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛
 等があげられる。

ヒンダードフェノールとしては、少なくとも2
 または4位のうち1個以上が分岐アルキル基で置
 換されたフェノール誘導体が好ましい。

たとえば、ノ、ノ-ビス(2-メチル-4-ヒ
 ドロキシ-3-メチルフェニル)ブタン、ノ、

- 21 -

れる。特に無色染料と同時に分散することがカブリ
 防止の点から好ましい。これらの使用量は、電子
 受容性化合物に対し、300%以下の重量比で
 添加され、特に10%以上150%以下が好まし
 い。

このようにして得られた塗液には、さらに、種
 々の要求を満たすために添加剤が加えられる。

添加剤の例としては記録時の記録ヘッドの汚れ
 を防止するために、バインダー中に無機顔料、ポ
 リウレアフイラー等の吸油性物質を分散させてお
 くことが行われ、さらにヘッドに対する離型性を
 高めるために脂肪酸、金属石ケンなどが添加され
 る。従って一般には、発色に直接寄与する無色染
 料、電子受容性化合物の他に、顔料、ワックス、
 帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、螢
 光染料、界面活性剤などの添加剤が支持体上に塗
 布され、記録材料が構成されることになる。

具体的には、顔料としてのカオリン、焼成カオ
 リン、タルク、酸化亜鉛、ケイソク土、炭酸カル
 シウム、水酸化アルミニウム、焼成石コウ、シリ

- 20 -

ノ、3-トリリス(3-メチル-4-ヒドロキシ-
 5-メチルフェニル)ブタン、ビス(2-ヒ
 ドロキシ-3-メチル-5-メチルフェニル)
 メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5
 -メチルフェニル)スルフィド等がある。

紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾ
 フェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール
 誘導体など、たとえばα-シアノー-β-フェニル
 桂皮酸ブチル、o-ベンゾトリアゾリルフェノール、
 o-ベンゾトリアゾリル-p-クロロフェノール、
 o-ベンゾトリアゾリル-2,4-ジブチ
 ルフェノール、o-ベンゾトリアゾリル-p-ク
 ロロフェノールなどがある。この中で特にベンゾ
 トリアゾールフェノール誘導体が好ましい。

これらの素材については前述の特許にも詳しい。

これらは、バインダー中に分散して塗布される。
 バインダーとしては水溶性のものが一般的であり、
 ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロ
 ース、ヒドロキシプロピルセルロース、エビクロ
 ルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレ

- 22 -

イン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等があげられる。またこれらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤（ゲル化剤、架橋剤）を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を加えることもできる。

更に、塗布層表面に、耐薬品性を賦与する目的で、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルデンプンあるいはエポキシ変性ポリアクリルアミドの如き水溶性高分子化合物とゲル化剤（硬化剤）とからなる $0.2 \sim 2 \mu$ 程度の層を設けることもできる。

塗液は最も一般的には原紙、上質紙又は合成紙好ましくは中性紙上に塗布される。

一般に塗布量は、固形分として $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度用いられる。

- 23 -

どの光重合開始剤と多官能モノマーとをえればポリアリル化合物、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリルアミドなどの架橋剤が無色染料および場合により溶剤と共にポリエーテルウレタン、ポリウレタンなどの合成樹脂壁カプセル中に封入される。露光されたのち未露光部の无色染料を利用し顯色剤と接触させて着色させるものであり、本発明者らにより開発されている。

（発明の実施例）

以下に実施例を示すが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン 2 g 、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン 2 g のそれぞれを 3.5 g ポリビニルアルコール（ケン価 99 g 、重合度 1000 ）水溶液 2.5 g とともにサンドミルを用いて平均粒径 2μ に分散した。

一方、合成例で示したN-(p-エチルベンゼ

- 25 -

感熱紙に用いる場合には更に又OLS2228581号、同2110834、特公昭52-20142などに記載されている種々の態様をとりうる。あるいは記録に先立つて、予熱、調湿あるいは塗布紙の延伸などの操作を加えることもできる。

通電感熱紙は例えば特開昭49-11344号、同50-48930号などに記載の方法によつて製造される。一般に、導電物質、フルオラン誘導体を主体とする塩基性染料および電子受容性化合物をバインダーと共に分散した塗液を紙などの支持体に塗布するか、支持体に導電物質を塗布して導電層を形成し、その上に無色染料、電子受容性物質およびバインダーを分散した塗液を塗布することによつて本発明の通電感熱紙は製造される。なお、先に述べた熱可融性物質を併用して、感度を向上させることもできる。

感光感圧紙は例えば特開昭57-179836などに記載の方法によつて製造される。一般に、灰臭化銀、臭化銀、ペヘン酸銀、ミヒラーズケトン、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体な

- 24 -

ンスルホニル)-0-アミノフェノール 10 g 、1,2-ジフェノキシエタン 8 g を 3 g ポリビニルアルコール水溶液 50 g とともにボールミルで一昼夜分散する。更に β -p-メトキシフェノキシエチルオキシサリチル酸 8 g 、酸化亜鉛 10 g を 3 g ポリビニルアルコール水溶液 50 g とともにボールミルで一昼夜分散する。更に、1,1,3-トリス-2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-ヒープチルフェニルブタン 0.2 g を 3 g ポリビニルアルコール水溶液 15 g とともに一昼夜分散する。

これをよく混合したのちジヨージアカオリン 15 g 、微粒子シリカ 6 g を添加してよく分散させ、さらにパラフィンワックスエマルジョン 50 g 分散液（中京油脂セロゾール428） 4 g を加えて塗液とした。

塗液は 4.5 g/m^2 の坪量を有する微細炭酸カルシウムが 2 g/m^2 になるようにSBRをバインダーとして塗設された中性紙上に固形分塗布量として 5.6 g/m^2 となるように塗布した。

- 26 -

60 °Cで1分間乾燥の後、線圧50 kg W/cmでスーパーキャレンダーをかけ塗布紙を得た。

比 例 /

実施例においてN-(p-エチルベンゼンスルホニル)-o-アミノフェノールをN-(p-トルエンスルホニル)-o-アミノフェノールに代えた他は、同様にして比較用の塗布紙を得た。

以上の塗布紙について発色濃度、生保存性、耐湿熱保存性について試験を行った。その結果を表1に示した。なお試験方法は以下によつた。

(1) 発色濃度

塗布紙を市販の感熱ファクシミリ装置で印写し、マクベス反射濃度計で、その発色濃度(D₀)を測定した。

(2) 生保存性

塗布紙を60 °C、30% RH下に24時間放置した後、(1)と同様に印字し、その発色濃度(D₁)を測定した。

(3) 耐熱保存性

(1)のテストで印字したサンプルを60 °C、3

- 27 -

0% RH下に24時間放置した後の発色濃度の濃度(D₂)を測定した。

(4) 耐湿保存性

(1)のテストで印字したサンプルを40 °C、90% RH下に24時間放置した後の発色濃度の濃度(D₃)を測定した。

表 1

	発色濃度 (D ₀)	生保存性 (D ₁)	耐熱保存性 (D ₂)	耐湿保存性 (D ₃)
実施例1	1.30	0.99	1.11	1.12
比較例1	1.32	0.73	0.12	0.26

実施例2、3

実施例1において、1,2-ジフェノキシエタンを2-ベンジルオキシナフタレン〔実施例2〕、ビス-β-(p-メトキシフェノキシ)エチルエーテル〔実施例3〕に代えた他は同様にして得た塗布紙について表1に示す様な試験を行なつたところ、いずれの場合ともに表1と同様な傾向が認

- 28 -

められた。

以上の事より、本発明の記録材料は発色画像の信頼性が高い記録材料であることがわかつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社